

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

©Derwent Information

**Alkyl:glycoside(s) and alkyl:oligo:glycoside(s) prodn. - by acid catalysed reaction of saccharide(s) in aq. soln. with short chain alcohol(s) in counterflow column at elevated temp.**

**Patent Number : EP-482325**

*International patents classification : C07H-015/04*

**• Abstract :**

EP-482325 A Alkylglycosides and alkyloligoglycosides are prepd. by acid catalysed reaction of saccharides in aq. soln. with 1-6C alcohols at elevated temps. in a counterflow reaction column.

Pref. the saccharide is in the form of a saccharide syrup contg. 10-75% water, esp. a dextrose syrup contg. 50-70% water. The alcohol is pref. n-butanol. The reaction is pref. carried out in a column with 3 to 40 practical plates.

USE/ADVANTAGE - The process gives alkylglycosides and alkyloligoglycosides of good colour without using elevated pressure and without foreign co-solvents. The prods. are useful intermediates in the prodn. of long chain alkylpolyglycosides having surfactant properties (Dwg.0/0)

EP-482325 B A process for the preparation of alkyl glycosides and alkyl oligoglycosides by acid-catalysed reaction of saccharides in aqueous solution with alcohols having 1 to 6 carbon atoms at 70-150 deg. C, characterised in that the reaction is carried out in a counter-current reaction column. (Dwg.0/1)

US5227480 A Alkyl (oligo)glycosides are prepd. A) as known by acid catalysed acetalisation of saccharides in aq. soln. with 1-6C alcohols at 70-150 deg.C with B) the acetalisation being carried out in a countercurrent reaction column. A saccharide syrup contg. 10-75% water, esp. a dextrose syrup contg. 50-70% water is used. The alcohol is n-butanol. The reaction column has 3-40 actual plates.

USE/ADVANTAGE - In the prepn. of long chain alkyl polyglycosides having surfactant properties. Alkyl (oligo)glycosides of satisfactory colour can be produced without using superatmospheric pressure or co-solvents. (Dwg.0/1)

**• Publication data :**

Patent Family : EP-482325 A 19920429 DW1992-18 Ger 5p \*

AP: 1991EP-0114984 19910905 DSR: BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

DE4034074 A 19920430 DW1992-19 4p AP: 1990DE-4034074 19901026

CA2054288 A 19920427 DW1992-29 C07H-015/04 AP:

1991CA-2054288 19911025

JP04264094 A 19920918 DW1992-44 C07H-015/04 3p AP:

1991JP-0277975 19911024

**US5227480** A 19930713 DW1993-29 C07H-015/04 4p

AP: 1991US-0779233 19911018

RU2026301 C1 19950110 DW1995-32 C07H-015/04 4p AP:

1991SU-5001893 19911025

EP-482325 B1 19950913 DW1995-41 C07H-015/04 Ger 5p AP:

1991EP-0114984 19910905 DSR: BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

DE59106468 G 19951019 DW1995-47 C07H-015/04 FD: Based on EP-482325 AP: 1991DE-0506468 19910905; 1991EP-0114984 19910905

ES2079010 T3 19960101 DW1996-08 C07H-015/04 FD: Based on EP-482325 AP: 1991EP-0114984 19910905

Priority N° : 1990DE-4034074 19901026

Covered countries : 14

Publications count : 9

Cited patents : DE3001064; DE3623246; EP-231890; EP-99183; EP0991863

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (CHEM) HUELS AG

Inventor(s) : KAHSNITZ J; OBERHOLZ A; SCHMIDT S

**• Accession codes :**

Accession N° : 1992-142493 [18]

Sec. Acc. n° CPI : C1992-066134

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: E07-A02 E10-A07

N05-E02

Derwent Classes : E13

**• Update codes :**

Basic update code : 1992-18

Equiv. update code : 1992-19; 1992-29; 1992-44; 1993-29; 1995-32; 1995-41; 1995-47; 1996-08



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Offic européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 482 325 A1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **91114984.7**

⑤① Int. Cl. 5: **C07H 15/04**

⑳ Anmeldetag: **05.09.91**

③① Priorität: **26.10.90 DE 4034074**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**29.04.92 Patentblatt 92/18**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

⑦① Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20**  
**W-4370 Marl 1(DE)**

⑦② Erfinder: **Oberholz, Alfred, Dr.**  
**Riegestrasse 64**  
**W-4370 Marl(DE)**  
Erfinder: **Kahsnitz, John, Dr.**  
**Josef-Paris-Strasse 2**  
**W-4358 Haltern(DE)**  
Erfinder: **Schmidt, Stefan, Dr.**  
**Sandweg 12**  
**W-4350 Recklinghausen(DE)**

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Alkylglycosiden und Alkyloligoglycosiden.

⑤⑦ Alkylglycoside und Alkyloligoglycoside können durch säurekatalysierte Umsetzung von Sacchariden in wässriger Lösung mit kurzkettigen Alkoholen bei erhöhter Temperatur hergestellt werden.

Erfindungsgemäß wird nun die Reaktion in einer Gegenstromreaktionskolonne durchgeführt.

EP 0 482 325 A1

Die Erfindung b trifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylglycosiden und Alkyloligoglycosiden, bei dem man Saccharide in wäßriger Lösung mit Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen unter Säurekatalyse bei erhöhter Temperatur umsetzt.

Alkylglycoside und Alkyloligoglycosid mit Alkylresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind Zwischenprodukte bei der Herstellung von langkettigen Alkylpolyglycosiden, die Tenseideigenschaften besitzen.

Die Herstellung von Alkylglucosiden aus wäßrigen Sacchariden und kurzkettigen Alkoholen erfolgt nach EP-A-0 099 183 bei erhöhtem Druck und vorzugsweise in Gegenwart von Cosolvenzen. Die Reaktion kann in einem Rührkessel oder in einem Rohrreaktor erfolgen, wobei die Umsetzung vorzugsweise in einem Rührkessel vorgenommen wird.

In DE-A-36 23 246 wird bei der Reaktion von wäßrigem Saccharid und kurzkettigem Alkohol kein Cosolvens benötigt. Die Reaktion kann in kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Rührkesseln durchgeführt werden. Vorzugsweise wird eine Rührkesselkaskade verwendet. Dieses Verfahren liefert Produkte, die zum Teil hohen Anforderungen hinsichtlich der Farbe noch nicht genügen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ohne Anwendung von Überdruck und fremden Cosolvenzen farblich gute Alkylglycoside und Alkyloligoglycoside aus Sacchariden in wäßriger Lösung und Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen herzustellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Reaktion in einer Gegenstromreaktionskolonne durchführt.

Als Saccharide sind Mono-, Di- oder Oligosaccharide geeignet. Beispiele dafür sind Glucose, Mannose, Galactose, Gulose, Alloose, Ribose, Arabinose, Xylose oder Saccharose. Es können auch Stärkehydrolysate eingesetzt werden. Allgemein werden pumpfähige wäßrige Lösungen eingesetzt. Saccharidsirupe mit 10 bis 75 % Wasser werden dabei vorzugsweise verwendet. Dextrosesirupe mit Wassergehalten von 50 bis 10 % werden ganz besonders bevorzugt.

Geeignete Alkohole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Pentanol, Hexanol oder Cyclohexanol. Vorzugsweise wird n-Butanol eingesetzt.

Als Katalysatoren kommen vor allem Mineralsäuren wie Schwefel- oder Phosphorsäure sowie starke organische Säuren wie Benzolsulfonsäure, Cumolsulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure in Betracht. Wegen einer geringeren korrosiven Wirkung werden als Katalysatoren vorzugsweise organische Säuren eingesetzt. Die Katalysatoren werden meist als wäßrige oder als alkoholische Lösung zugegeben.

Die Alkyloligoglycoside haben im allgemeinen einen Oligomerisationsgrad im Bereich von 1 bis 4.

Als Gegenstromreaktionskolonne können übliche Kolonnen, wie beispielsweise Glockenböden-, Siebböden-, Tunnelböden- oder Füllkörperkolonnen verwendet werden. Die Kolonne besitzt vorzugsweise 3 bis 40 praktische Böden. Dabei werden Kolonnen mit 10 bis 20 praktischen Böden ganz besonders bevorzugt.

In der Gegenstromreaktionskolonne wird eine Temperatur eingestellt, bei der Saccharid, Alkylglycosid und Alkyloligoglycosid in der Flüssigphase ablaufen können und bei der Alkohol und Wasser als Gasphase am Kopf der Kolonne abgezogen werden können. Die Reaktionstemperatur beträgt meist 70 bis 150 °C. Dabei werden Temperaturen von 90 bis 140 °C vorzugsweise eingestellt.

Obwohl die Reaktion auch bei Überdruck durchgeführt werden kann, erfolgt die Reaktion im allgemeinen bei Normaldruck oder bei leichtem Vakuum bis etwa 0,05 MPa.

Das Verfahren erfordert keine fremden Cosolvenzen und keinen Überdruck. Der apparative Aufwand ist gering. Die Apparatur ist einfacher als eine Rührkesselkaskade. Man benötigt keine mechanischen Energien. Außerdem liefert die Kolonne gegenüber der Kaskade bei hohem Umsatz farblich verbesserte Produkte.

Erfindungsgemäß wird im allgemeinen so verfahren, daß man die wäßrige Saccharidlösung, die auch alkoholisches Alkylglycosid enthalten kann, sowie die Katalysatorlösung in den oberen Teil der Gegenstromreaktionskolonne einführt. Der Alkohol wird dampfförmig in den unteren Teil der Kolonne eingeleitet. Nach der Reaktion wird unumgesetzter Alkohol und Wasser am Kopf der Kolonne abgezogen. Erfolgt beim Abkühlen des Kopfproduktes Phasentrennung, so kann der Alkohol direkt oder nach Aufarbeitung zurückgeführt werden. Der Alkohol kann auch zusammen mit dem frischen Alkohol dampfförmig in den unteren Teil der Kolonne eingeleitet werden. Das Reaktionsprodukt, Alkylglycoside und Alkyloligoglycoside, wird am Sumpf der Kolonne isoliert.

Wenn Alkylglycosid in den oberen Teil der Kolonne eingeführt werden soll, so kann man dazu einen Teil des Reaktionsproduktes zurückführen. Man kann das Alkylglycosid beispielsweise aber auch in einer Vorreaktor-Stufe (Rührkessel oder Rührkesselkaskade) aus Saccharid und Alkohol herstellen. Für diese Vorreaktion kann der Alkohol, den man am Kopf der Kolonne nach der Wasserabscheidung erhält, eingesetzt werden.

In den folgenden Beispielen sind Prozentangaben, wenn nicht anders angegeben, Angaben in Gewichtsprozent.

Beispiel 1

Die Reaktion wird in einer in Abbildung 1 schematisch dargestellten Glockenbödenkolonne (16 praktische Böden, statistisch s Hold-up = 200 ml/Boden, Innendurchmesser der Böden  $D = 80$  mm, Höhe  $h = 100$  mm/Boden) durchgeführt. Über Leitung 1 werden 2,3 mol/h Glucose als 55%ige wäßrige Lösung und 8 l/h 35%iges butanolisches Butylglucosid (10,9 mol/h) auf den 3. Boden gegeben. 108 ml/h 10%ige butanolische p-Toluolsulfonsäure werden über Leitung 2 dem Kopf der Kolonne zugeführt. Außerdem werden 1,3 l/h Butanol (14,4 mol/h) als überhitzter Dampf auf den 15. Boden in die Kolonne geleitet. Die Kolonne wird bei den in Abbildung 1 angegebenen Temperaturen betrieben.

Ein Butanol/Wasser-Gemisch wird über Leitung 4 als Destillat abgezogen. Nach Abkühlung und Phasentrennung wird Wasser über Leitung 5 abgetrennt, während Butanol über Leitung 6 auf die Kolonne zurückgegeben wird. Aus der kalten Blase der Kolonne werden 10 l/h butanolisches Butylglucosid mit einem Glucosegehalt von  $< 0,5$  % und einem Wassergehalt von  $< 0,6$  % über Leitung 7 gewonnen.

Jodfarbzahl:  $< 15$

Vergleichsbeispiel A

Herstellung von Butylglucosid in einer Rührkesselskaskade

In einer 2stufigen Rührkesselskaskade, die aus zwei 5-l-Rührreaktoren besteht, werden 0,8 l/h 70%iger Glucosesirup (3,45 mol/h), 1,5 l/h Butanol (16,8 mol/h) sowie stündlich 1 Gewichtsprozent p-Toluolsulfonsäure, bezogen auf die Gesamtmenge an Einsatzstoffen, eingelegt. Die Rührreaktoren werden auf Siedetemperatur erhitzt, so daß kontinuierlich ein Butanol/Wasser-Gemisch abdestilliert. Das Destillat wird in eine Wasserphase und eine Butanolphase aufgetrennt, wobei die Butanolphase in die Reaktoren zurückgeleitet und die Wasserphase verworfen wird. Das Produkt aus dem zweiten Reaktor ist eine etwa 35%ige Lösung von Butylglucosid in Butanol mit einem Glucosegehalt von  $< 0,5$  % und einem Wassergehalt von  $< 0,6$  %.

Jodfarbzahl:  $> 300$

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylglycosiden und Alkyloligoglycosiden durch säurekatalysierte Umsetzung von Sacchariden in wäßriger Lösung mit Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bei erhöhter Temperatur,

dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in einer Gegenstromreaktionskolonne durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Saccharidsirup mit 10 bis 75 % Wasser einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Dextrosesirup mit 50 bis 70 % Wasser verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohol n-Butanol verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in einer Kolonne mit 3 bis 40 praktischen Böden durchführt.

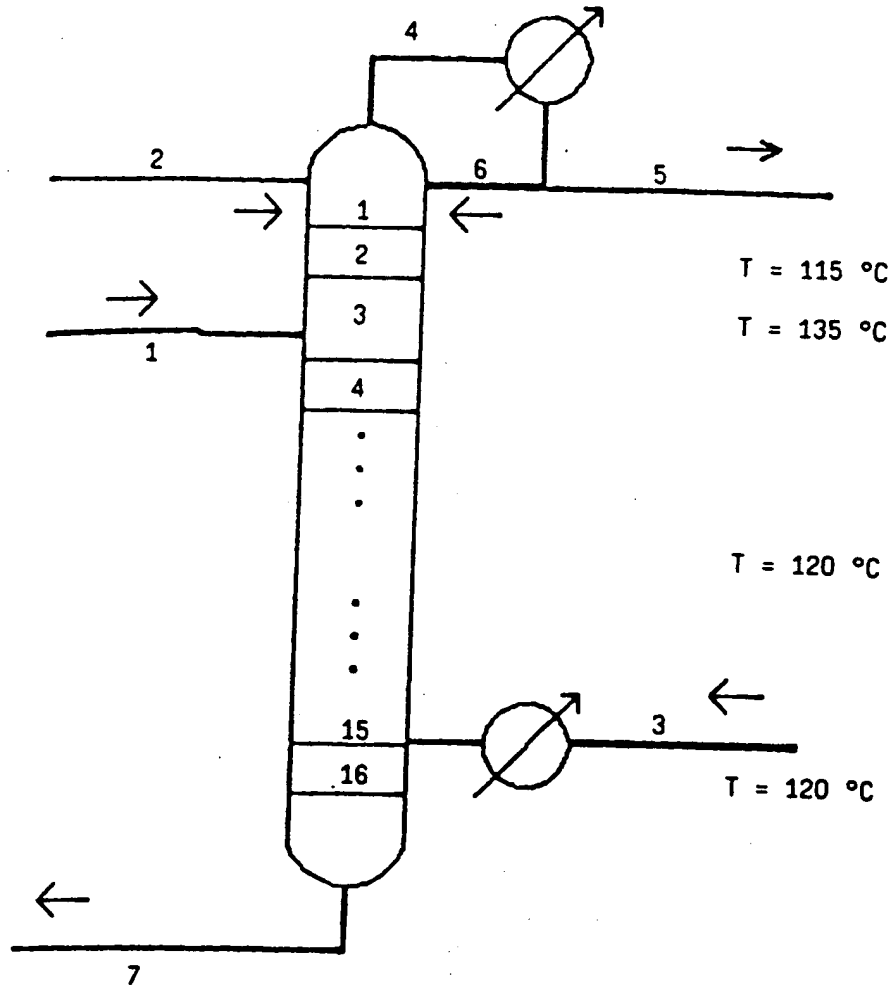


Abbildung 1



Eur päisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 91114984.7
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
D,A	<u>DE - A - 3 623 246</u> (HÜLS AG) * Patentansprüche *	1,4	C 07 H 15/04
D,A	<u>EP - A - 0 099 183</u> (A.E. STALEY MANUFACTURING COMPANY) * Patentansprüche *	1	
A	<u>EP - A - 0 231 890</u> (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) * Zusammenfassung *	1	
A	<u>DE - A - 3 001 064</u> (BASF AG) * Patentanspruch *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 07 H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 08-01-1992	Prüfer SCHNASS
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			